

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04332479
PUBLICATION DATE : 19-11-92

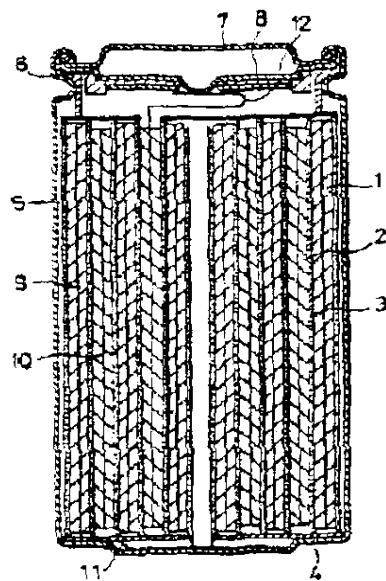
APPLICATION DATE : 02-05-91
APPLICATION NUMBER : 03130688

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : KUWATA TOKIO;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent rapid heat generation or relatively rapid breakage of a battery by an overcharge, and obtain a nonaqueous electrolyte secondary battery of high safety.

CONSTITUTION: In a nonaqueous secondary battery having a positive pole 2 comprising lithium composite oxide, a negative pole 1 capable of doping and dedoping lithium, nonaqueous electrolyte, and a current disconnecting means 8, a predetermined quantity of methyl benzene is added to the nonaqueous electrolyte.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-332479

(43)公開日 平成4年(1992)11月19日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 M 10/40

識別記号 厅内整理番号

A 8939-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号 特願平3-130688

(22)出願日 平成3年(1991)5月2日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 増子 栄光

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック郡山
工場内

(72)発明者 桑田 登起夫

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エナジー・テック郡山
工場内

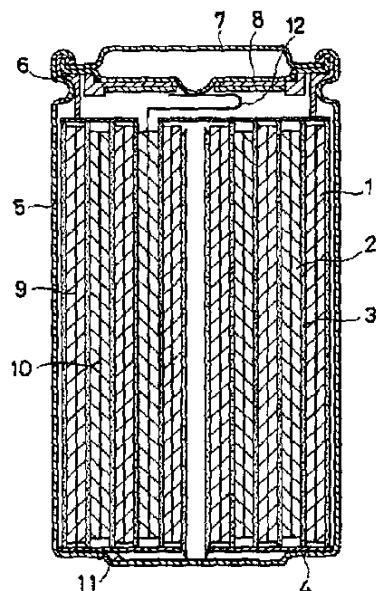
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外3名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【構成】 リチウム複合酸化物よりなる正極2と、リチウムをドープ・脱ドープし得る負極1と、非水電解液と、電流遮断手段8とをそれぞれ備えた非水電解液二次電池において、上記非水電解液にメチルベンゼン類を所定量添加する。

【効果】 過充電による電池の急速な発熱や比較的急速な破損が防止でき、安全性の高い非水電解液二次電池が得られる。



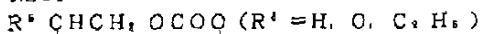
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $L_1 \cdot MO_2$ (但し、Mは1種以上の遷移金属を表し、し、 $0.05 \leq X \leq 1.10$ である)を主体とする正極と、リチウムをドープ・脱ドープし得る負極と、非水電解液と、電池内圧上昇に応じて作動する電流遮断手段とをそれぞれ備えてなり、上記非水電解液の非水溶媒が、 $R^1 \text{OCOOR}^2$ ($R^1, R^2 = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$) で示される錯状炭酸エスチル類、 $R^3 \text{COOR}^4$ ($R^3, R^4 = C_2H_5, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$) で示されるエスチル類、及び化1で示される環状炭酸エスチル類の少なくとも一種と炭酸プロピレンとを混合した混合溶媒に、 C_6H_{6-n} ($(CH_3)_n$)_n ($n = 1, 2, 3$) で示されるメチルベンゼン類を10容量%以下含有させたものであることを特徴とする非水電解液二次電池。

【化1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解液二次電池に関し、特に防爆密閉型の非水電解液二次電池の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される高エネルギー密度の二次電池の要求が強まっている。従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられるが、これら電池では放電電位が低くエネルギー密度の高い電池を得るという点では未だ不十分である。

【0003】 最近、リチウムやリチウム合金もしくは炭素質材料のようなりチウムイオンをドープ及び脱ドープすることが可能な物質を負極として用い、また正極にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を使用する非水電解液二次電池の研究、開発が行われている。この電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、かつ、サイクル特性に優れている。

【0004】 ところで、一般に電池は、密閉型の構造である場合、何らかの原因で電池内圧が上昇すると電池の急激な破損が起こって電池がその機能を失い、あるいは周辺機器に対しても損傷を与えることがある。特に、上述のような非水電解液二次電池を密閉構造で作成した場合、何らかの原因で、充電時に所定以上の電気量の電流が流れ過充電状態になると電池電圧が高くなり、電解液等が分解してガスが発生し、電池内圧が上昇する。さらに、この過充電状態が続くと、電解質や活物質の急速な分解といった異常反応が起こり、電池温度が

急速に上昇してしまうこともある。

【0005】かかる問題についての対策として、防爆型密閉電池が提案されている。この防爆型密閉電池は、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断装置を備えている。この電流遮断装置を備えた電池は、たとえば過充電状態が進んで電池内部の化学変化によりガス発生・充満しそのガスの充満により電池内圧が上昇し始めると、この内圧の上昇により電流遮断装置が作動し、充電電流を遮断する。そのため、電池内部の異常反応の進行を停止させ電池温度の急速な上昇や、電池内圧の上昇を防ぐことができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この防爆型密閉電池の構造で、前記のリチウムやリチウム合金もしくは炭素質材料のようなりチウムイオンをドープ及び脱ドープすることが可能な物質を負極として用い、また正極にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を用いて非水電解液二次電池を作成し、過充電状態にしたところ、急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損といった損傷状態を呈するものがある。

【0007】 本発明者らが、この防爆型密閉電池における過充電での電池の急速な温度上昇を伴う発熱反応や比較的急速な破損の原因について調査したところ、上記電池の破損等は、電流遮断装置が作動して充電電流が遮断された後にも、なお引き焼き起こっている発熱反応による温度上昇が引き金になっていることが判明した。そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、電流遮断装置作動後の温度上昇や破損を防止することが可能な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために、種々の検討を重ねた結果、電解液に C_6H_{6-n} ($(CH_3)_n$)_n ($n = 1, 2, 3$) で示される、メチルベンゼン類を添加することで、過充電による電流遮断装置の作動による充電電流遮断後の温度上昇を抑制できることを見い出した。

【0009】 すなわち、本発明は、 $L_1 \cdot MO_2$ (但し、Mは1種以上の遷移金属を表し、し、 $0.05 \leq X \leq 1.10$ である)を主体とする正極と、リチウムをドープ・脱ドープし得る負極と、非水電解液と、電池内圧上昇に応じて作動する電流遮断手段とをそれぞれ備えてなり、上記非水電解液の非水溶媒が、 $R^1 \text{OCOOR}^2$ ($R^1, R^2 = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$) で示される錯状炭酸エスチル類、 $R^3 \text{COOR}^4$ ($R^3, R^4 = C_2H_5, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$) で示されるエスチル類、及び化1で示される環状炭酸エスチル類の少なくとも一種と炭酸プロピレンとを混合した混合溶媒に、 C_6H_{6-n} ($(CH_3)_n$)_n ($n = 1, 2, 3$) で示されるメチルベンゼン類を10容量%以下含有させたもの

であることを特徴とするものである。

【化1】

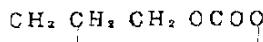
【0010】本発明の非水電解液二次電池においては、過充電による電池損傷の発生率を低減させるために、非水溶媒にメチルベンゼン類が添加される。上記メチルベンゼン類としては、たとえば、トルエン、キシレン、メシチレン等が挙げられる。

【0011】これらメチルベンゼン類の添加量は、添加される非水溶媒とメチルベンゼン類とを均一な相となす点から、非水溶媒に対して10容量%以下に設定される。また、メチルベンゼン類の添加量の下限については、特に限定されないが、過充電による電池の損傷を十分抑える点から、非水溶媒に対して0.01容量%以上*

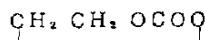
炭酸プロピレン	： 炭酸ジエチル	= 60 : 40 ~ 20 : 80
化2	化2	(C ₂ H ₅ OOCOC ₂ H ₅)
炭酸プロピレン	： 炭酸ジプロピル	= 60 : 40 ~ 20 : 80
	(C ₃ H ₇ OOCOC ₃ H ₇)	
炭酸プロピレン	： 酢酸ブチル等のエステル類	= 60 : 40 ~ 20 : 80
	(CH ₃ COOC ₄ H ₉)	
炭酸プロピレン	： 炭酸エチレン	= 75 : 25 ~ 35 : 65

化3

【化2】



【化3】



【0014】添加溶媒としては、C_nH_{2n+1} (CH₃)_n (n=1, 2, 3) で示されるメチルベンゼン類が使用できる。

【0015】また、電解質としては、特に限定されるものではなく、たとえばLiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄等が使用でき、このうち特にLiPF₆を使用することが好ましい。

【0016】正極にはLi_xMO₂ (但し、Mは1種以上の遷移金属、好ましくは、CoまたはNiの少なくとも1種をあらわし、0.05≤x≤1.10である。) を含んだ活物質が使用される。かかる活物質としては、Li_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xNi、Co_(1-y)O₂ (但し0.05≤x≤1.10, 0<y<1) で表される複合酸化物が挙げられる。上記複合酸化物は、たとえばリチウム、コバルト、ニッケルの炭酸塩を出発原料とし、これら炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下600℃~1000℃の温度範囲で焼成することにより得られる。また、出発原料は炭酸塩に限定されず、水酸化物、酸化物からも同様に合成可能である。

【0017】一方、負極には、本発明では炭素材料を用いるが、リチウムをドープ、脱ドープ可能なものであれば良く、熱分解炭素類、コークス類 (ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等) 、グラファイト

*であることが好ましく、0.1容量%以上であることがより好ましい。

【0012】本発明において、電解液を構成する有機溶媒としては、R¹OCOOR² (R¹, R² = CH₃, C₂H₅, C₃H₇) で示される環状炭酸エステル類、R³COOR⁴ (R³, R⁴ = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉) で示されるエステル類及び化1で示される環状炭酸エステル類より選ばれる少なくとも一種と炭酸プロピレンよりなる混合溶媒が使用できるが、電池特性の観点から次の組成を有する混合溶媒を使用することが好ましい。

【化1】

【0013】

炭酸プロピレン	： 炭酸ジエチル	= 60 : 40 ~ 20 : 80
化2	化2	(C ₂ H ₅ OOCOC ₂ H ₅)
炭酸プロピレン	： 炭酸ジプロピル	= 60 : 40 ~ 20 : 80
	(C ₃ H ₇ OOCOC ₃ H ₇)	
炭酸プロピレン	： 酢酸ブチル等のエステル類	= 60 : 40 ~ 20 : 80
	(CH ₃ COOC ₄ H ₉)	
炭酸プロピレン	： 炭酸エチレン	= 75 : 25 ~ 35 : 65

類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体 (フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等、あるいは、金属リチウム、リチウム合金 (たとえば、リチウムーアルミ合金) の他、ポリアセチレン、ポリピロール等のポリマーも使用可能である。

【0018】本発明の非水電解液二次電池においては、電流遮断手段が設けられていることが必要であるが、この電流遮断装置としては、通常この種の電池に設けられる電流遮断手段がいずれも採用可能であり、電池の内圧に応じて電流を遮断できるものであればあれば如何なるものであっても良い。

【0019】

【作用】非水電解液二次電池において、エステル類と炭酸プロピレンとを混合してなる非水溶媒にメチルベンゼン類を添加すると、電流遮断装置作動後にも引き続き起こっている発熱反応が抑えられる。この理由については明らかではないが、過充電によって電流遮断した電池においてメチルベンゼン類を添加した場合、電池内部のガス分析において多量の一酸化炭素が検出されることが実験により見い出されている。このことは、メチルベンゼン類が過充電により上昇した電池電圧のために電気化学的に分解され、この分解の結果発生したメタン類が正極より遊離した酸素によって酸化され、一酸化炭素となつたことを示唆している。したがって、この反応により電池内部の酸素濃度の増加が抑制されるので、この活性な酸素が関与する発熱反応が抑えられるものと推測される。

50 【0020】

【実施例】以下に本発明の好適な実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0021】作製した電池の構造

後述の各実施例において作製した電池の構造を図1に示す。

【0022】この非水電解液二次電池は、図1に示すように、負極集電体9に負極活性物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活性物質を塗布してなる正極2とを、セパレーター3を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁体4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。

【0023】前記電池缶5には電池蓋7が封口ガスケット6を介してかしめることによって取付けられ、それぞれ負極リード11及び正極リード12を介して負極あるいは正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するよう構成されている。そして、本実施例の電池では、前記正極リード12は電流遮断用薄板8に溶接されて取付けられ、この電流遮断用薄板を介して電池蓋7との電気的接続が図られている。このような構成を有する電池において、電池内部の圧力が上昇すると、図2に示すように、前記電流遮断用薄板8が押し上げられて変形する。すると、正極リード12が電流遮断用薄板8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断される。

【0024】実施例1

先ず、負極を次のように作製した。負極活性物質には、出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10～20%導入（いわゆる酸素架橋）した後、不活性ガス気流中100.0°Cで焼成して得たガラス状炭素に近い性質の難黒鉛炭素材料を用いた。この材料について、X線解析測定を行った結果、(002)面の面間隔は3.76 Åで、また真比重は1.58 g/cm³であった。このようにして得た炭素材料を粉碎して平均粒径10 μmの炭素材料粉末とし、この炭素材料粉末を90重量部、接着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量部の割合で混合して負極合剤を作成し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。次にこのスラリーを負極集電体9である厚さ1.0 μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極1を作成した。

*40 【表1】

	実施例電池2	実施例電池3	実施例電池4	実施例電池5
炭酸プロピレン（容量%）	50	50	49.5	45
炭酸ジエチル（容量%）	49.95	49.8	49.5	45
トルエン（容量%）	0.05	0.1	1	10
LiPF ₆ （1モル/ℓ）	1	1	1	1

【0030】実施例6、7

電解液の溶媒として、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、及びキシリ（C₆H₅（CH₃）₂）を表2に示す組

* 【0025】次に、正極を次のように作製した。正極活性物質（LiCoO₂）は、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル対1モルの比で混合し、空気中で900°C、5時間焼成して得た。この様にして得たLiCoO₂を8.5.5重量部、導電剤としてグラファイトを6重量部、接着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部、過充電時の電池内圧上昇剤として炭酸リチウム5.5重量部の割合で混合して正極合剤を作成し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状とした。次に、このスラリーを正極集電体10である厚さ20 μmの帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型して正極2を作成した。

【0026】この帯状の正極2、負極1、及び25 μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレーター3を順々に積層してから巻き型に多数回巻回することにより巻回体を作成した。

【0027】次に、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板4を挿入し、上記、巻回体を収納した。そして、負極の集電をとるためにニッケル製の負極リード11の一端を負極1に圧着し、他端を電池缶5に溶接した。また、正極の集電をとるためにアルミニウム製の正極リード12の一端を正極2にとりつけ、他端を電池内圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板8に溶接し、この電流遮断用薄板8を介して電池蓋7と電気的に接続した。

【0028】そして、この電池缶5の中に、炭酸プロピレン50容量%と炭酸ジエチル49.97容量%、トルエン0.03容量%の混合溶媒中にLiPF₆1モルを溶解させた電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることで、電池蓋7を固定し、直径20 mm、高さ50 mmの円筒型非水電解液電池（実施例電池1）を作成した。

【0029】実施例2～5

電解液の溶媒として、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、トルエン（C₆H₅CH₃）を表1に示す組成で混合したものを使用した以外は、実施例1と同様に円筒型非水電解液電池（実施例電池2～実施例電池5）を作成した。

*40 【表1】

成で混合したものを使用した以外は実施例1と同様に円筒型非水電解液電池（実施例電池6、実施例電池7）を作成した。

【表2】

	実施例 電池6	実施例 電池7
炭酸プロピレン (容量%)	50	49.5
炭酸ジエチル (容量%)	49.6	49.5
キシレン (容量%)	0.1	1
LiPF ₆ (1モル/l)	1	1

【0031】実施例8, 9

電解液の溶媒として、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル及びメチレン (C₆H₆ (CH₃)₂) を表3に示す組成で混合したものを使用した以外は実施例1と同様に円筒型非水電解液電池（実施例電池8、実施例電池9）を作成した。

【表3】

	実施例 電池8	実施例 電池9
炭酸プロピレン (容量%)	50	49.5
炭酸ジエチル (容量%)	49.9	49.5
メチレン (容量%)	0.1	1
LiPF ₆ (1モル/l)	1	1

【0032】実施例10

電解液の溶媒として、炭酸プロピレン、炭酸ジプロピル、トルエンを表4に示す組成で混合したものを使用した以外は実施例1と同様に円筒型非水電解液電池（実施例電池10）を作成した。

【表4】

	実施例 電池10
炭酸プロピレン (容量%)	49.5
炭酸ジプロピル (容量%)	49.5
トルエン (容量%)	1
LiPF ₆ (1モル/l)	1

【0033】実施例11

電解液の溶媒として、炭酸プロピレン、酢酸ブチル、トルエンを表5に示す組成で混合したものを使用した以外は実施例1と同様に円筒型非水電解液電池（実施例電池11）を作成した。

【表5】

	実施例 電池10
炭酸プロピレン (容量%)	49.5
酢酸ブチル (容量%)	49.5
トルエン (容量%)	1
LiPF ₆ (1モル/l)	1

【0034】実施例12

電解液の溶媒として、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、

トルエンを表6に示す組成で混合したものを使用した以外は実施例1と同様に円筒型非水電解液電池（実施例電池12）を作成した。

【表6】

	実施例 電池11
炭酸プロピレン (容量%)	70
炭酸エチレン (容量%)	28
トルエン (容量%)	1
LiPF ₆ (1モル/l)	1

【0035】比較例1

電解液の溶媒として、炭酸プロピレン、炭酸ジエチルを表7に示す組成で混合したものを使用した以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液電池（比較例電池1）を作成した。

【表7】

	比較例 電池1
炭酸プロピル (容量%)	50
炭酸ジエチル (容量%)	50
LiPF ₆ (1モル/l)	1

【0036】比較例2

電解液の溶媒として、炭酸プロピレン、炭酸ジプロピルを表8で示す組成で混合したものを使用した以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液電池（比較例電池2）を作成した。

【表8】

	比較例 電池2
炭酸プロピル (容量%)	50
炭酸ブチル (容量%)	50
LiPF ₆ (1モル/l)	1

【0037】比較例3

電解液の溶媒として、炭酸プロピレン、炭酸ジプロピルを表9で示す組成で混合した以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液電池（比較例電池3）を作成した。

【表9】

	比較例 電池3
炭酸プロピレン (容量%)	50
炭酸ジプロピル (容量%)	50
LiPF ₆ (1モル/l)	1

【0038】上述のようにして作成される電池を各々20個づつ、電流3.7Aで過充電状態にし、急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損が生じるといった電池の損傷品の発生率を調査した。その結果を表10に示

す。

【表10】

	メチルベンゼン類	メチルベンゼン類 添加量(Vol%)	電池損傷品発生率 (%)
比較例電池 1		0	100
比較例電池 2		0	100
比較例電池 3		0	100
実施例電池 1	トルエン	0.03	50
実施例電池 2	トルエン	0.05	40
実施例電池 3	トルエン	0.1	0
実施例電池 4	トルエン	1	0
実施例電池 5	トルエン	1.0	0
実施例電池 6	キシレン	0.1	0
実施例電池 7	キシレン	1	0
実施例電池 8	メチルベンゼン	0.1	0
実施例電池 9	メチルベンゼン	1	0
実施例電池 10	トルエン	1	0
実施例電池 11	トルエン	1	0
実施例電池 12	トルエン	1	0

【0039】表10に示したように、比較例電池1～比較例電池3では、過充電による電池損傷の発生率がいずれも100%であるのに対し、非水溶媒にメチルベンゼン類を添加した実施例電池1～実施例電池12においては、損傷品の発生率がいずれも低く、特にメチルベンゼン類を0.1容量%以上添加した実施例電池3～実施例電池12では電池損傷は完全に防止されていることがわかる。

【0040】したがって、このことから非水溶媒にメチルベンゼン類を添加することは、過充電による電池の損傷を抑制する上で有効であることが示された。また、この過充電による電池損傷の抑制効果は、トルエン、キシレン、メチルベンゼンのいずれのメチルベンゼン類の添加によっても同程度に得られることが示された。さらに、これらのメチルベンゼン類の電池損傷の抑制効果は、非水溶媒を構成する錯状炭酸エステル類、エステル類、環状炭酸エステル類の種類、組成を変えた場合でも同様に発揮されることがわかった。

【0041】なお、このときメチルベンゼン類を10容量%添加した非水溶媒を用いて電池を作成したが、この電池は、60℃のような高温で連続充電を行った場合に、電池内圧の上昇が早まって電流遮断装置が作動して

しまい、十分な寿命が得られない。このことから、非水溶媒を構成するメチルベンゼン類の添加量は、10容量%以下であることが必要であることが示された。

【0042】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水溶媒を構成するメチルベンゼン類が添加されているので、過充電による電池の急速な発熱や比較的急速な破損が防止できる。従って、高エネルギー密度でサイクル特性に優れ、かつ安全性の高い非水溶媒を構成する電池を提供でき、その工業的及び商業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

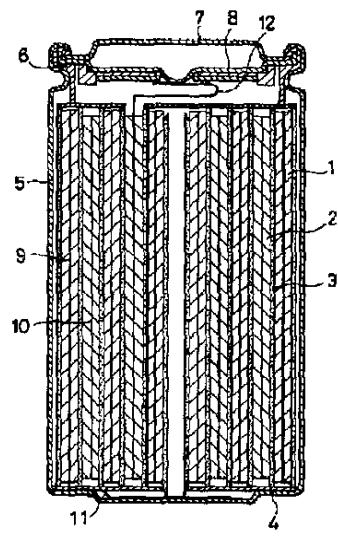
【図1】非水溶媒を構成するメチルベンゼン類を添加した電池の構成例を示す概略断面図である。

【図2】電流遮断手段の動作状態を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 . . . 負極
- 2 . . . 正極
- 3 . . . セパレータ
- 8 . . . 電流遮断用薄膜

【図1】



【図2】

